

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259236

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

C01G 49/00
H01F 1/34

(21)Application number : 07-061433

(71)Applicant : TETSUGEN:KK

(22)Date of filing : 22.03.1995

(72)Inventor : NISHITANI RYOJI
MACHI SHUICHI
SETO YASUSHI

(54) PRODUCTION OF FERRITE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method adaptable to the production of various ferrites and to produce uniform ferrite particles as fine particles having 5-30m²/g specific surface area.

CONSTITUTION: Iron oxyhydroxide particles are dispersed in water, this water is adjusted to pH2-6 and metallic salts are added so as to give prescribed components constituting ferrite. The metallic salts are then stuck as hydroxides to the surfaces of the iron oxyhydroxide particles by adjustment to pH8-12 by adding an alkali agent and the particles are separated by filtration, washed, dried and heat-treated in the temp. range of 500-1,000° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259236

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
				B
H 0 1 F 1/34			H 0 1 F 1/34	A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-61433

(22) 出願日 平成7年(1995)3月22日

(71) 出願人 000156260

株式会社鐵原

東京都千代田区富士見1丁目4番4号

(72) 発明者 西谷 良治

福岡県北九州市戸畑区飛幡町2番2号飛幡ビル 株式会社鐵原八幡支店内

(72) 発明者 間地 修一

福岡県北九州市戸畑区飛幡町2番2号飛幡ビル 株式会社鐵原八幡支店内

(72) 発明者 瀬戸 靖

東京都千代田区富士見1丁目4番4号 株式会社鐵原内

(74) 代理人 弁理士 椎名 強

(54) 【発明の名称】 フェライト粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 各種フェライトの製造に適応でき、かつフェライト粉末は比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ と微粒子であり、しかも粒子の均一なフェライト粒子を製造する方法を提供すること。

【構成】 オキシ水酸化鉄粒子を水中に分散させ、pHを2～6の範囲に調整後、フェライトを構成する所定の成分になるように金属塩を加え、次いでアルカリ剤を添加しpHを8～12の範囲に調整することでオキシ水酸化鉄粒子表面に金属塩を水酸化物として被着させ、該分散溶液を濾過、水洗、乾燥後、500～1000℃の温度範囲で熱処理することによりフェライト粉末を製造する方法。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシ水酸化鉄粒子を水中に分散させ、pHを2～6の範囲に調整後、フェライトを構成する所定の成分になるようにMn、Zn、Ni、Mg、Cu、Fe、Coの1種又は2種以上の金属塩を加え、次いでアルカリ剤を添加しpHを8～12の範囲に調整し金属塩を水酸化物としてオキシ水酸化鉄粒子表面に被着させ、該溶液を濾過、水洗、乾燥後、500～1000℃の温度範囲で熱処理することを特徴とするフェライト粉末の製造方法。

【請求項2】 フェライトを構成する所定成分の一部を構成するMn、Zn、Ni、Mg、Cu、Coの1種又は2種以上の金属塩を、予め加えたオキシ水酸化鉄粒子を出発原料とすることを特徴とする請求項1記載のフェライト粉末の製造方法。

【請求項3】 フェライト粉末がMn系のフェライトである場合、金属水酸化物を被着したオキシ水酸化鉄粒子を非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項1記載のフェライト粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、均一な微粒子からなるフェライト粉末を製造する方法に係り、特に磁芯等の磁性体材料や磁気ヘッド、磁気シート等の用途に用いるフェライト粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、フェライト粉末の代表的な製造方法としては乾式法および共沈法等がある。乾式法は、フェライトを構成する元素の酸化物もしくは炭酸塩の粉末を別々に秤量し混合粉砕後高温で仮焼することによってフェライト仮焼粉末を製造する方法である。すなわち、例えばMn-Zn-フェライトの場合、高純度な酸化鉄粉末、炭酸マンガン粉末、亜鉛華粉末を分析・秤量し、所定比に配合してボールミルで混合し、これを濾過乾燥させて仮焼した後、粉砕してMn-Zn-フェライト粉末とする。そして、該フェライト粉末にPVC等のバインダーを添加造粒した後、成型・加熱焼結して表面研磨などの工程を経て製品化するものである。

【0003】また、共沈法は、硫酸第1鉄溶液にフェライトを構成する元素の金属塩を加え、更に強アルカリ剤を添加し水酸化物を沈殿させた後、空気を吹き込み酸化することでフェライト粉末を得るか、水酸化物の沈殿を熱処理することによってフェライト粉末を得る方法で、例えばMn-Zn-フェライトの湿式合成の場合、硫酸第1鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛の高純度な溶液を調整し、化学分析、重量秤量により、組成変動を1000分の1モル以下に制御した後溶液混合し、高純度苛性ソーダで所定pH値を維持し、加温・空気酸化を行うことにより、共沈Mn-Zn-フェライト沈殿を生成させ、水洗濾別、乾燥後に造粒・成型・焼結して高性能Mn-Z

n-フェライトを製造するというものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した乾式法で得られたフェライト仮焼粉末は、その比表面積が2～5m²/gと小さく、後工程として長時間の粉砕が必要となり、また、得られる粉末の粒度分布は極めて広いという問題がある。これに対して、共沈法で製造されたフェライト粉末の比表面積は30～100m²/gと高いが、生成沈殿物の濾過や水洗の作業に非常に困難が伴う。また、得られたフェライト粉末が微細粉末で、かつ嵩密度が低いいため、ハンドリングが難しく、大量生産に適さないと言う問題がある。そこで本発明は、これらの問題を解消するもので比表面積を5～30m²/gとし、かつ均一なフェライト粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためのもので、その発明の要旨とするところは、オキシ水酸化鉄粒子を水中に分散させ、pHを2～6の範囲に調整後、フェライトを構成する所定の成分になるように金属塩を加え、次いでアルカリ剤を添加しpHを8～12の範囲に調整することでオキシ水酸化鉄粒子表面に金属塩を水酸化物として被着させ、該分散溶液を濾過、水洗、乾燥後、500～1000℃の温度範囲で熱処理することによりフェライト粉末を製造する方法にある。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、オキシ水酸化物としてゲーサイト(α-FeOOH)またはレピドロサイト(γ-FeOOH)若しくはゲーサイトとレピドロサイトの混合物を用い、オキシ水酸化鉄粒子の比表面積を60～150m²/gの範囲とする。その粒子形状は平板状、針状、紡錘状および棒状等とする。また、粒度のバラツキは小さい方が好ましい。さらに、オキシ水酸化鉄粒子を合成する際に、硫酸第1鉄や塩化第1鉄などの第1鉄塩水溶液にMn、Ni、Zn、Mg、CuおよびCoなどのフェライトを構成する元素の金属塩を予めフェライトの所定成分比と成る、その一部として加え、アルカリ剤を添加後、空気などを吹き込み酸化して得られるオキシ水酸化鉄粒子またはマグネタイト粒子を出発原料として用いてもよい。

【0007】オキシ水酸化物を水中に分散させる方法は、有機酸を添加してpHを2～6に調整し、攪拌機などによる機械的な方法で分散させる。しかし、分散液のpHが低い場合はオキシ水酸化鉄が溶解し、逆に高い場合は金属塩を加えた瞬時に水酸化物のコロイドが発生し、オキシ水酸化鉄粒子表面に金属水酸化物を均一に被着させることができないため、分散液のpHは3～5にすることが好ましい。また、使用する水はイオン交換水もしくは蒸留水とし、酸としては熱分解して飛散する

ものである有機酸を使用する。その有機酸としては酢酸、蔞酸、酒石酸および蟻酸等を用いる。さらに、オキシ水酸化鉄の分散溶液にSi, Ca, Bi, V, Ta, Mo, Sn, Cr, Zn等のフェライトの微量添加物の1種又は2種以上を金属塩として所定量添加することにより、フェライト粉末の微量成分組成を調整することも可能である。

【0008】本発明におけるフェライト粉末は、Znフェライト、Mnフェライト、Niフェライト、Mgフェライト、MnZnフェライト、NiZnフェライト、NiCuZnフェライト、NiCoZnフェライト、NiCuCoZnフェライト、NiMgフェライト、NiMgCuフェライト、MnMgCuフェライトおよびMgCuZnフェライトであり、これらのフェライトを構成する元素を金属塩の粉末または水溶液としてオキシ水酸化鉄を分散している溶液に加える。この場合の金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、炭酸塩および水酸化物等があり、また元素によって種々の塩を選んでもよい。金属塩をオキシ水酸化鉄分散液に加える場合は、全ての金属塩をイオンとして存在していなければならない。

【0009】次いで、アルカリ剤を添加してpHを8～12の範囲に調整し、金属イオンを水酸化物としてオキシ水酸化鉄粒子表面に被着する。表面被着が終了後、該分散液を濾過し、さらに金属水酸化物を被着したオキシ水酸化鉄粒子を水洗し、アルカリ剤から混入するイオンを除去した後乾燥する。アルカリ剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよびアンモニアである。

【0010】フェライトがNi系の場合は、金属水酸化物を被着したオキシ水酸化鉄粒子を空气中で500～1000℃の温度範囲で1時間～5時間熱処理しフェライト粉末を得る。熱処理温度が高い場合や熱処理時間が長い場合は、フェライト粉末の粒度が粗くなるため、熱処理温度を500～750℃、熱処理時間は30分～1時間が好ましい。また、フェライトがMn系の場合は、金属水酸化物を被着したオキシ水酸化鉄粒子を窒素ガスまたはアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で600～1000℃の温度範囲で1時間～5時間熱処理する。熱処理温度が高い場合はフェライトの粒度が粗くなり、熱処理時間が低い場合はスピネル化が十分に起こらないため、熱処理温度を750～850℃の範囲が好ましい。

【0011】フェライト粉末の粒度は、オキシ水酸化鉄の粒度と熱処理条件によって決まるため、目的のフェライト粉末の粒度を得るためにオキシ水酸化鉄の粒度および熱処理条件を設定する。フェライト粉末中のS

O_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^{2+} 等の不純物を除去するために、フェライトを構成する金属水酸化物を被着したオキシ水酸化鉄粒子を水洗しても良い。またフェライト粉末の粒度調整を目的として粉碎あるいは解砕を行っても良い。

【0012】

【作用】本発明における最も重要な点は、オキシ水酸化鉄と表面に被着した金属水酸化物を熱処理する過程において、先ず200～500℃なる低温で脱水反応が起こり、酸化鉄（ヘマタイト）および金属酸化物が生成し、続いてスピネル化の反応が起こることである。そこで微粒子オキシ水酸化鉄を原料とすることにより、粒子中心部のヘマタイトと表面の金属酸化物とのスピネル反応は、速やかに進むものである。例えば、NiZnフェライトの場合であれば、250～350℃の範囲でオキシ水酸化鉄は脱水反応により酸化鉄（ヘマタイト）となり、180～240℃の範囲で水酸化亜鉛は酸化亜鉛に、また250～400℃の範囲で水酸化ニッケルは酸化ニッケルとなる。続いて500℃以上の温度でスピネル化の反応が起こる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を示し、さらに詳しく本発明について説明する。

実施例1

反応槽にイオン交換水約80lおよびゲーサイト2kgを入れ、反応槽上部から攪拌羽根を挿入して攪拌する。次いで、蔞酸を添加してpHを3に調整しゲーサイトを分散させる。次いで目的とするNiCuZnフェライトの構成比率になるように硫酸ニッケル6水塩を1.5kg、硫酸銅5水塩を0.6kg、硫酸亜鉛7水塩を1.0kgを加え、上記ゲーサイト分散液に溶解した後、pHが9になるまで水酸化ナトリウム水溶液を添加し、水酸化ニッケル、水酸化銅、水酸化亜鉛をゲーサイト表面に被着させ、濾過後イオン交換水でゲーサイトを水洗液中に硫酸イオンおよびナトリウムイオンが確認されなくなるまで洗う。乾燥後、空气中で600℃、650℃、700℃、750℃、800℃および900℃の各温度で1時間熱処理を行った。生成したフェライト粉末の化学分析値と比表面積値を表1に示す。また上記のフェライト粉末の内、熱処理温度750℃のフェライト粉末の電子顕微鏡写真（×30000倍）を図1に、また、X線回析の測定結果を図2に示す。その結果、図1に示すようにフェライト粉末の粒子が均一に分散されており、また、図2よりスピネルのピーク（S）が明確に表れていることを示している。

【0014】

【表1】

表 1

熱処理温度 (°C)	Fe ₂ O ₃ (mol%)	NiO (mol%)	CuO (mol%)	ZnO (mol%)	SO ₄ ²⁺ (wt%)	Na ⁺ (wt%)	比表面積 (m ² /g)
600	49.5	25.0	10.0	15.5	0.051	0.017	31.8
650	"	"	"	"	0.050	0.019	27.4
700	"	"	"	"	0.054	0.028	20.6
750	"	"	"	"	0.055	0.032	14.2
800	"	"	"	"	0.049	0.018	6.5
900	"	"	"	"	0.050	0.018	4.1

【0015】実施例2

反応槽にイオン交換水約80lおよびゲーサイト2kgを入れ、反応槽上部から攪拌羽根を挿入して攪拌する。次いで、蔞酸を添加してpHを3に調整しゲーサイトを分散させる。次いで目的とするMnZnフェライトの構成比率になるように酢酸マンガ4水塩を3.6kg、酢酸亜鉛2水塩を1.1kgを加え、上記ゲーサイト分散溶液に溶解した後、pHが9になるまでアンモニア水を添加し、水酸化マンガと水酸化亜鉛をゲーサイト表面に被着させる。濾過後イオン交換水でゲーサイトを水洗液中にアンモニアイオンが確認されなくなるまで洗う。乾燥後、700℃、750℃、800℃および90

0℃の各温度で1時間熱処理を行った。生成したフェライト粉末の化学分析値と比表面積値を表2に示す。上記のフェライト粉末の内、熱処理温度800℃のフェライト粉末の電子顕微鏡写真(×30000倍)を図3に、また、X線回析の測定結果を図4に示す。その結果、図3に示すようにフェライト粉末の粒子が均一に分散されており、また、図4よりスピネルのピーク(S)およびヘマタイトのピーク(H)が明確に表れていることを示している。

【0016】

【表2】

表 2

熱処理温度 (°C)	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	SO ₄ ²⁺ (wt%)	Na ⁺ (wt%)	比表面積 (m ² /g)
700	53.0	35.0	12.0	0.015	0.002	18.4
750	"	"	"	0.009	0.002	12.9
800	"	"	"	0.009	0.001	6.2
900	"	"	"	0.007	0.001	3.8

【0017】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によるフェライト粉末の製造方法は、様々な種類のフェライトの製造に適応することができ、また、フェライト粉末は微粒子で粒子が均一であり、かつ熱処理条件によって任意な粒度のフェライト粉末を製造することができる極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたフェライト粉末の電子顕微鏡写真、

【図2】実施例1で得られたフェライト粉末のX線回析測定結果を示す図、

【図3】実施例2で得られたフェライト粉末の電子顕微鏡写真、

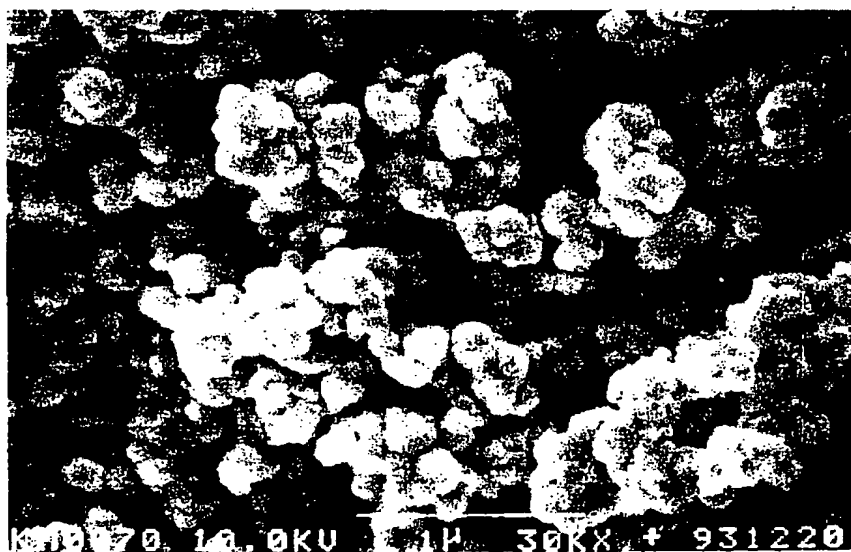
【図4】実施例2で得られたフェライト粉末のX線回析測定結果を示す図である。

【符号の説明】

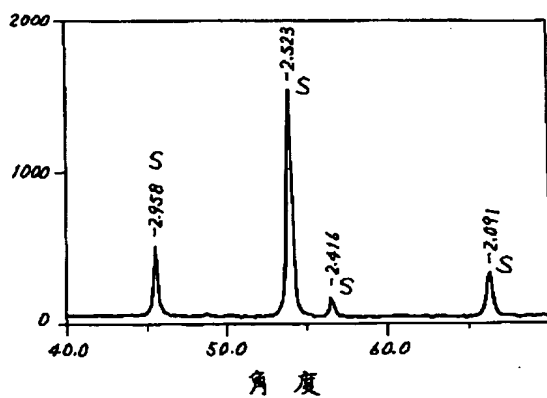
S スピネルのピーク

H ヘマタイトのピーク

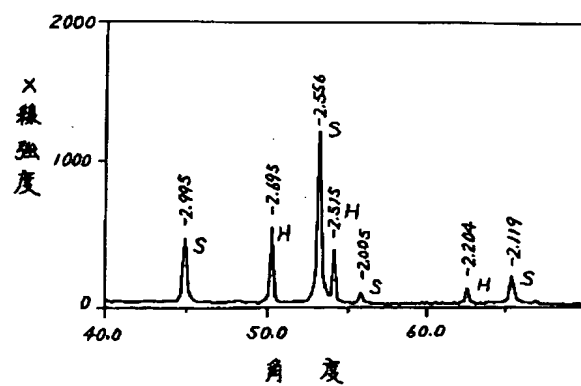
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

